

revue des œnologues

et des techniques vitivinicoles et œnologiques

DOSSIER SPÉCIAL

Des sols viticoles

à la couleur et aux arômes des vins
Trait d'union vers la qualité

N°141 **Spécial** NOVEMBRE 2011

38^e année - Trimestrielle

Abonnement Annuel France 68 €

Abonnement Annuel étranger 87 €

Le numéro 22 €

I.S.S.N. 0760-9868

ÉDITION INTERNATIONALE

Toute l'actualité
VITICULTURE ■ ŒNOLOGIE
www.oeno.tm.fr

Le sol - Les enjeux

■ Sur la notion de sol en viticulture

André Crespy

■ Amélioration du régime hydrique de sols de vignobles par l'enherbement et le charbon végétal

Hans-Peter Schmidt, Claudio Niggli

Le sol - La vie

■ La microbiologie des sols a-t-elle une utilité ?

Rémi Chaussod, Rachida Nouaïm

■ Biodisponibilité des éléments minéraux et organiques du sol

Lydia Bourguignon, Claude Bourguignon

Du sol au vin

■ Influence de l'azote du sol sur la voie de synthèse des polyphénols

Jean-Pascal Goutouly

■ Redémarrer une fermentation alcoolique arrêtée

Anthony Silvano, Olivier Pillet, Céline Raynal, Françoise Raginel, Anne Ortiz Julien

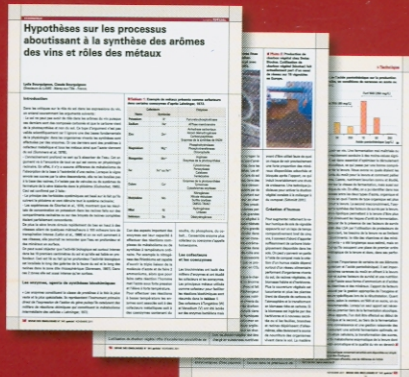
La gestion du sol

■ Les sols viticoles de Bourgogne

Jean-Pierre Garcia

■ Charte de protection des sols du Conseil de l'Europe

Joël Rochard



Étude de l'association des métaux avec les composés majoritaires du vin

Irene Esparza, Carolina Santamaría, José-María Fernández

Département de Chimie et Pédologie, Université de Navarre - Pampelune - Espagne.

Introduction

Le vin est, d'un point de vue chimique, une matrice très complexe de par la grande quantité de composés organiques et inorganiques qui le composent, toutes ces substances étant responsables de ses propriétés organoleptiques tant appréciées.

La plupart des études effectuées jusqu'à présent se sont centrées sur la partie organique des vins, attribuant, par exemple, aux composés polyphénoliques les différences de couleur et de saveur observées entre les vins rouges et blancs (1).

De ce fait, la couleur est l'un des aspects organoleptiques les plus importants d'un vin puisque ce sont, avec son contenu alcoolique, les deux variables analysées au moment d'établir la valeur économique d'un vin.

Dans le cas des vins rouges, la couleur dépend principalement de sa composition phénolique, les anthocyanines étant les composés responsables de sa couleur rouge bleutée.

Ces molécules sont très réactives et peuvent connaître, tout au long du processus de vinification, des réactions de décomposition et de combinaison qui affecteront la couleur finale du vin (2).

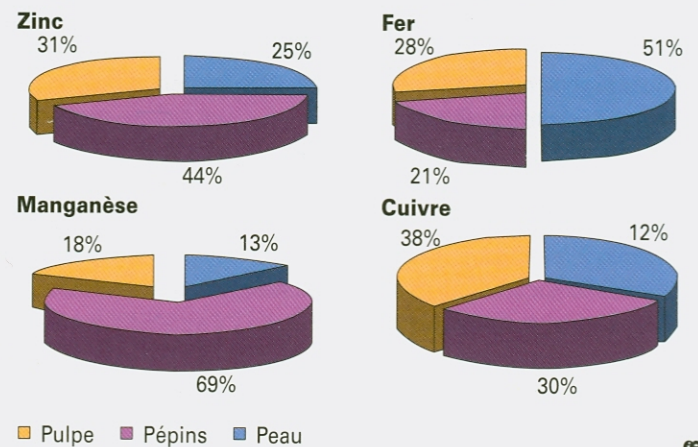
En outre, certaines de ces molécules présentent un groupe ortho-phénol uni à l'anneau aromatique, ce qui leur permettra de complexer certains cations métalliques tels que Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , induisant un effet bathochromique observable en enregistrant le spectre correspondant (3,4,5).

Les tannins peuvent également connaître ces mêmes réactions de complexation qui donneront lieu à ce que l'on appelle la « casse bleue » (4,5). D'autres auteurs ont aussi confirmé l'importance des complexes métal-polyphénols pouvant affecter et dénaturer les équilibres naturels existants dans le vin, entraînant des modifications de couleur (6,7,8,9).

Les métaux jouent un rôle significatif, tant dans la redistribution des équilibres tout au long du processus de fermentation, comme dans les propriétés finales des vins. On sait que des métaux, tels que le Fe, le Cu, le Mn et le Zn, présents dans les raisins, peuvent agir comme catalyseurs des systèmes biologiques, promoteurs de certaines enzymes, ou participer à des réactions redox nécessaires pour le métabolisme de certaines cellules (10).

En outre, leur présence joue un rôle très important dans la stabilité, la couleur, la clarté, et affecte même les caractéristiques organoleptiques des vins. Ainsi, le Zn est lié à la persistance de la saveur aigre du vin, le Fe à la modification de son goût et le Pb à sa possible toxicité (11).

■ Figure 1: Distribution des métaux dans le raisin.



■ Tableau 1: Concentrations totales de Zn, Fe, Mn et Cu durant la vinification de l'année 2003 (moyenne ± variations standards).

Jour de vinification	Métaux (mg L ⁻¹) ± SD*			
	Zn	Fe	Mn	Cu
1	0.490 ± 0.008	0.568 ± 0.027	1.240 ± 0.056	0.965 ± 0.011
2	0.417 ± 0.008	0.337 ± 0.037	1.077 ± 0.038	0.493 ± 0.009
3	0.378 ± 0.014	0.350 ± 0.026	0.842 ± 0.033	0.363 ± 0.011
4	0.357 ± 0.012	0.310 ± 0.029	1.047 ± 0.030	0.195 ± 0.009
5	0.267 ± 0.022	0.545 ± 0.041	1.108 ± 0.041	0.280 ± 0.006
6	0.280 ± 0.021	0.612 ± 0.030	1.073 ± 0.033	0.310 ± 0.002
7	0.243 ± 0.022	0.600 ± 0.056	1.082 ± 0.023	0.232 ± 0.007
8	0.298 ± 0.015	0.595 ± 0.029	1.125 ± 0.016	0.187 ± 0.005
9	0.282 ± 0.017	0.735 ± 0.026	1.105 ± 0.033	0.203 ± 0.003
10	0.307 ± 0.017	0.917 ± 0.033	1.090 ± 0.023	0.268 ± 0.007
11	0.332 ± 0.008	0.802 ± 0.306	1.088 ± 0.022	0.422 ± 0.006
16	0.353 ± 0.016	0.760 ± 0.047	1.115 ± 0.022	0.437 ± 0.005
25	0.357 ± 0.012	1.773 ± 0.054	1.107 ± 0.019	0.365 ± 0.005
31	0.328 ± 0.007	1.727 ± 0.041	1.098 ± 0.028	0.148 ± 0.006
38	0.307 ± 0.008	1.613 ± 0.048	1.093 ± 0.024	0.147 ± 0.004
45	0.305 ± 0.010	1.570 ± 0.042	1.042 ± 0.024	0.140 ± 0.003
51	0.445 ± 0.016	1.673 ± 0.037	1.030 ± 0.028	0.147 ± 0.007
59	0.343 ± 0.013	1.960 ± 0.031	1.060 ± 0.031	0.150 ± 0.007
67	0.392 ± 0.022	1.707 ± 0.048	1.042 ± 0.049	0.148 ± 0.007
73	0.398 ± 0.017	1.580 ± 0.049	0.972 ± 0.044	0.092 ± 0.007

* Les informations ont été calculées comme moyennes de 6 analyses par échantillons.

Dans le travail présenté ici, nous essayons de montrer l'évolution de la concentration totale

en Fe, Cu, Zn et Mn sur des échantillons de vin de trois cuvées consécutives, relevés à

différents moments au cours de la fermentation, et d'étudier leur association avec les principaux polyphénols.

Matériel et méthodes

Nous avons pris des échantillons de raisin de type *Vitis vinifera* (variété Tempranillo) d'une parcelle gérée par Evena (Estación Viticultura y Enología de Navarra) et située à Olite (région de la Jeringa), Navarra. Nous avons étudié les moûts et les vins correspondant à trois cuvées successives (2002, 2003, 2004). La prise de mesure des polyphénols totaux a été effectuée suivant la méthode du bleu de Prusse (12) modifié (13).

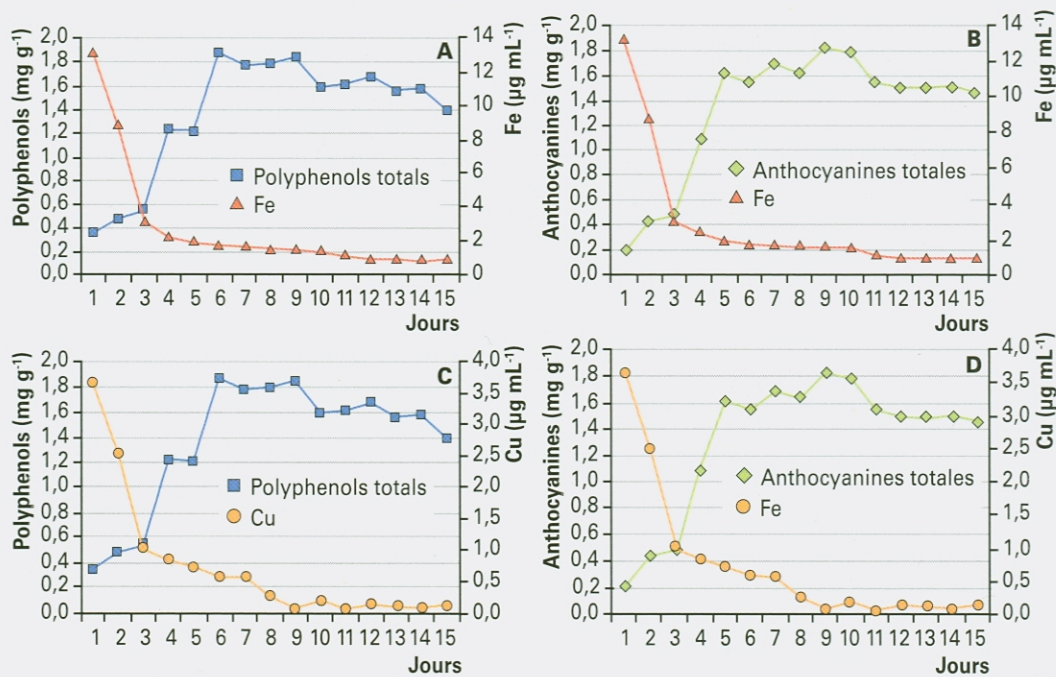
Les anthocyanines totales ont été déterminées par des mesures d'absorbance à 520 nm et les anthocyanines individuelles ont été mesurées par chromatographie liquide (HPLC). La détermination du contenu métallique a été effectuée par digestion préalable de l'échantillon par micro-ondes en milieu acide et quantification par spectroscopie en émission plasma (ICP-MS).

Le fractionnement a été mené à bien à travers une chromatographie en colonne ouverte (en utilisant un remplissage de Sephadex LH 20) et la quantification des contenus anthocyaniques et métalliques a été effectuée en utilisant les techniques décrites précédemment.

Pour caractériser la couleur des échantillons, nous avons mesuré les valeurs d'absorbance à 420, 520 et 620 nm et nous avons calculé les paramètres de Glories (14,15). D'autre part, les paramètres CIELAB ont été déterminés en mesurant la transmittance à quatre longueurs d'onde (450 nm, 520 nm, 570 nm et 630 nm), en utilisant l'illuminant D65 ainsi que l'observateur 10° et en utilisant le programme MCSV (16).

Les études électrochimiques de complexation entre les

■ **Figure 2: Corrélation entre les métaux (Fe et Cu), les polyphénols totaux et anthocyanines pendant les premiers jours de vinification.**



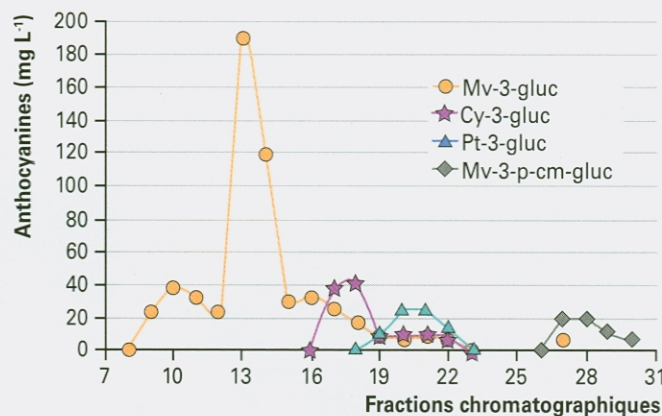
métaux (Cu et Zn) et les polyphénols ont été menées à bien sûr les surnageant dilués avec un tampon acétique/acétate au pH du vin par méthodologie de balayage à impulsion différentielle reliée à la technique de redissolution anodique (DPASV). Finalement, les études de modélisation moléculaire entre les métaux et les anthocyanines ont été menées à bien avec l'aide du logiciel Hyperchem®.

Résultats et discussion

Des études préliminaires (17) ont montré que la majeure partie du fer contenu dans un grain de raisin se concentre dans la peau, ce qui est également vrai pour les anthocyanes, tandis que le manganèse et le zinc apparaissent essentiellement dans les pépins, indépendamment du type et de la variété du raisin étudié comme montré dans la figure 1.

Dans la figure 2, nous voyons les profils de polyphénols et d'anthocyanines totaux, ainsi que ceux du Cu et du Fe, mesurés pour la cuvée 2002 (16), tandis que dans le tableau 1 nous pouvons observer, à titre d'exemple, les teneurs en métaux (Zn, Fe,

■ **Figure 3: Distribution d'anthocyanines dans les différentes fractions chromatographiques obtenues pour le vin au 6^e jour de vinification pour la récolte 2003.**



Mn et Cu) mesurés tout au long du processus de vinification pour la récolte de l'année 2003 (18). Les concentrations de tous les polyphénols et des métaux ont suivi un modèle d'évolution parallèle pour les trois récoltes étudiées.

Ces résultats ont motivé la sélection de l'échantillon correspondant au 6^e jour de vinification face à la réalisation d'un fractionnement en colonne ouverte. Nous avons pu quantifier jusqu'à quatre anthocyanines principales, à savoir Malvidin-3-glucoside (Mv-3-gluc), Cyanidin-3-glucoside (Cy-3-gluc), Petunidin-3-glucoside (Pt-3-gluc) et Malvidin-3-p-coumaroyl-glucoside (Mv-3-p-cm-gluc) tel que montré dans la figure 3 (17), ainsi que trois métaux: Fe, Cu et Zn. Nous avons trouvé des corrélations très significatives entre ces 3 métaux et les anthocyanines Cy-3-gluc et Pt-3-gluc pour les récoltes 2002 et 2003 (figure 4) (17).

Parallèlement, nous avons mené à bien une caractérisation colorimétrique des échantillons de vin des trois récoltes (19) par l'utilisation des paramètres Cielab (20) et Glories (14).

L'Analyse de Composants Principaux (PCA) a mis en évidence l'existence d'une corrélation étroite entre les paramètres Cielab et les concentrations de polyphénols, tandis que nous n'avons pas

pu trouver de corrélation avec les paramètres classiques de couleur (excepté dans le cas attendu de l'intensité colorante, CI). Ces études ont permis d'établir une relation linéaire simple entre le CI et paramètre Cielab L* (Lightness):

$$CI = 4,993 - 0,0553 L^*$$

En ce qui concerne les métaux, aussi bien le Fe que le Cu sont les seuls à avoir montré des corrélations significatives avec les valeurs des anthocyanines totales. Le contenu total de flavonoïdes a présenté une corrélation inverse avec le contenu en Cu. En outre, nous avons trouvé une certaine corrélation du Cu et du Zn avec la Mv-3-gluc et la Cy-3-gluc, corroborant les résultats expérimentaux de l'étude du fractionnement.

Parmi les possibles corrélations entre la présence de métaux et les paramètres chromatiques, l'unique corrélation claire et définie est apparue dans le cas du Fe. Concrètement, ce métal exerce une influence positive sur le Hue (H) et le % Bleu, en même temps qu'un effet négatif sur le % Rouge et sur le Brillant (Brightness), n'altérant

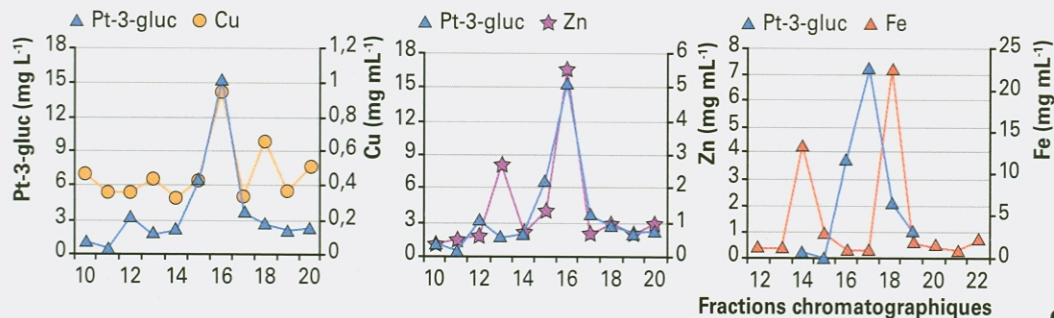
pratiquement pas le % Jaune. Par conséquent, un accroissement de la concentration de Fe entraîne une augmentation de la tonalité bleue et une légère diminution de la couleur rouge du vin. D'autre part, malgré l'absence de relation entre le Cu et le Zn et la couleur du vin, nous avons cependant trouvé des corrélations avec les anthocyanines totales et/ou individuelles de ce dernier.

Cette corrélation a été confirmée après la réalisation d'études électrochimiques de complexation entre les métaux et les

polyphénols, en montrant que les dits liants naturels sont capables de former des complexes avec les deux cations au pH naturel du vin et avec une stœchiométrie 1:1. En outre, des études de modélisation moléculaire ont permis de confirmer ce taux d'interaction et également de déterminer que la méthode la plus stable d'union entre les anthocyanines et le Cu peut avoir lieu quand celles-ci (21) se trouvent sous leur forme carbinol (forme majoritaire des anthocyanines dans le pH du vin) (22).

Ceci pourrait expliquer pourquoi la présence de ces métaux, qu'elle soit grande ou petite, ne modifie pas significativement la couleur du vin, étant donné que la forme carbinol des anthocyanines est incolore. ■

■ **Figure 4: Corrélation entre les métaux (Fe, Cu et Zn) et petunidin-3-glucoside dans les fractions chromatographiques de la récolte 2003.**



NDLR: Les références bibliographiques concernant cet article sont disponibles sur simple demande auprès de la Revue des Œnologues.

- Par courrier: joindre une enveloppe affranchie, avec les références de l'article
- Sur internet: www.oeno.tm.fr